

De l'influence de la température sur la vitesse de réaction des acides minéraux avec le carbonate de calcium.

Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XIII, n^o 3, pp. 173-198, 1887.)

L'importance de la connaissance de la vitesse des réactions chimiques pour la dynamique chimique n'a plus besoin de démonstration; les travaux de Menschutkin, Berthelot, Landolt, Ostwald, van 't Hoff et d'autres savants en ont suffisamment établi la valeur.

Récemment, les travaux de Hirn sur les relations de la température et du frottement des gaz ont attiré l'attention et soulevé des questions d'une portée considérable pour la théorie de la matière (*). A première vue, à la vérité, le trait d'union des recherches de Hirn et des travaux d'ordre purement chimique n'est pas évident; mais en réalité la distinction que l'on fait généralement entre la physique et la chimie est une distinction de circonstance qui s'efface d'autant plus complètement que l'on touche davantage la question de savoir comment nous devons concevoir la matière, même dans l'état actuel de nos connaissances.

La théorie cinétique des gaz conduit à des conséquences d'ordre chimique, accessibles à l'expérience et en état, dès lors, de concourir avec les phénomènes de physique pure pour éclaircir le problème de la constitution des corps et pour déterminer, en un mot, s'il est possible de ramener tout ce que nous constatons en eux, et autour

(*) Voir à ce sujet le *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 1882 et années suivantes.

d'eux, à des manifestations du mouvement sous des formes plus ou moins variées.

J'ai entrepris depuis longtemps déjà, avec mon ami C. Winssinger, un travail en vue de connaître dans cet ordre d'idées comment varie l'activité de la réaction de certains gaz simples avec la température, c'est-à-dire de s'assurer si celle-ci se laisse déduire de la théorie cinétique. Les résultats, encore incertains aujourd'hui par suite des difficultés considérables que nous avons rencontrées dans l'exécution de nos travaux, se dessinent cependant assez pour qu'il me soit permis d'annoncer au moins nos recherches en vue d'en fixer la date; mais je me permettrai de faire connaître dès maintenant des résultats connexes à ceux auxquels je fais allusion; ils se rapportent à la vitesse de réaction des acides en solution sur les corps solides.

Ce problème est plus compliqué, au fond, que celui de la réaction des gaz, mais sa solution pratique est plus simple.

En raisonnant *a priori*, on trouve que la vitesse V d'une réaction chimique, c'est-à-dire la quantité en poids du corps nouveau formé par la réaction mutuelle d'un agent dissous dans un liquide neutre sur un agent solide, doit dépendre :

- 1^o De la surface active S de l'agent solide;
- 2^o Du degré de concentration de l'agent liquide C , c'est-à-dire du nombre des molécules contenues dans une unité du dissolvant;
- 3^o De la température T , c'est-à-dire, en se plaçant au point de vue de la théorie cinétique, du nombre de chocs produits dans l'unité de temps entre les agents chimiques;
- 4^o De l'énergie chimique relative E de ces agents, c'est-à-dire probablement de l'intensité des chocs dont la théorie cinétique admet l'existence. Il paraît, en effet, rationnel d'admettre que le travail chimique (dont l'expression est en somme la vitesse V) doit être plus prononcé avec des agents s'attirant énergiquement;
- 5^o De la constitution physico-chimique P du corps solide;
- 6^o Dans le cas où l'agent solide conduit l'électricité (cas des métaux), de l'énergie électrique D , quelle que soit sa nature ou sa source, développée pendant l'acte chimique.

En résumé, on peut écrire :

$V = Kf(S, C, T, E, P, D)$, où K est un coefficient de proportionnalité.

Cette relation, compliquée, peut être simplifiée en pratique. En effet, on est en état de choisir S, c'est-à-dire, en un mot, de maintenir la surface constante pendant la durée de la réaction, ainsi que nous le verrons plus loin; il en est de même de C et de T, ou du moins on peut connaître aisément leur variation;

P peut être aussi considéré comme constant si l'on opère avec un même corps solide et si l'on fait varier la nature des autres;

D peut être posé égal à zéro pour des corps ne conduisant pas sensiblement l'électricité (marbre, etc.), si bien que le facteur E échappe seul à un arrangement voulu d'avance.

Cela étant, on peut écrire, pour les corps ne conduisant pas l'électricité :

$$V = KSCTPf(E);$$

et pour les corps conduisant l'électricité :

$$V = KCSTPf(E, D).$$

Nous nous occuperons, dans le présent travail, du premier cas seulement; nous arriverons à bref délai, dans une deuxième note, à l'autre cas, car les recherches expérimentales à ce sujet sont déjà terminées.

Pour examiner le premier cas, nous avons fait réagir, dans les conditions qu'on verra, le marbre de Carrare avec divers acides.

Cela étant, si l'on pose

$$V_1 = KSCTPf(E_1) \quad (1)$$

$$V_2 = KSCTPf(E_2) \quad (2)$$

pour chacun des acides employés, on s'assurera immédiatement que, si les considérations précédentes sont exactes :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{f(E_1)}{f(E_2)}$$

c'est-à-dire que les vitesses de réaction peuvent servir à donner la mesure des énergies chimiques relatives des acides.

Or, l'expérience a montré que V est le même pour tous les acides minéraux employés dans ce travail, c'est-à-dire pour les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique et perchlorique; mais pour les acides organiques, par exemple pour l'acide acétique, V est beaucoup plus faible. Le problème se simplifie donc singulièrement si l'on s'en tient aux acides minéraux mentionnés, c'est-à-dire, bien entendu, aux acides ne donnant pas avec le marbre un sel de calcium insoluble qui enrayerait la réaction; en un mot, on peut retrancher E de l'expression générale de V, comme on a retranché D.

Alors l'expression générale de V devient

$$V = f(S, C, T, P),$$

et en maintenant trois des quatre variables constantes dans des expériences successives, on arrivera à déterminer une à une les valeurs

$$V_1 = KTPCf(S) \quad (3)$$

$$V_2 = KTPSf(C) \quad (4)$$

$$V_3 = KPSCf(T) \quad (5)$$

$$V_4 = KTSCf(P) \quad (6)$$

Remarquons encore que la relation (3) est évidente : la vitesse V doit être proportionnelle à la surface utile S du corps solide, du marbre dans le cas présent (*).

Les relations précédentes se ramènent donc à trois, puisque S doit être considéré comme rentrant dans le coefficient de proportionnalité K.

Avant de passer à l'exposé de mes recherches, il est utile de tenir compte de celles qui ont déjà été exécutées jusqu'à ce jour, d'autant plus que la méthode suivie dans le travail actuel me paraît éliminer, d'une manière assez commode, les difficultés que l'on avait rencontrées. Il sera aisé, de cette façon, de reconnaître dans quelle direc-

(*) Nonobstant cette évidence, je me suis assuré, par l'expérience, qu'il en est réellement ainsi; mais je pense superflu d'entrer dans des détails à ce sujet.

tion devront tendre les efforts des chimistes qui auraient pour objet de compléter et de contrôler ce travail en l'étendant à d'autres substances que le marbre et les acides mentionnés plus haut.

L'étude de l'action de certains acides sur le marbre a été entreprise par Boguski, d'abord en vue de connaître comment varie la vitesse de la réaction avec la concentration de l'acide chlorhydrique, puis elle a été étendue par lui-même et par N. Kajander aux acides bromhydrique et azotique (*).

Dans ces recherches, il y a à tenir compte de ce que la concentration d'un acide est une grandeur qui varie à mesure que l'acte chimique s'accomplit, mais qui peut être considérée comme constante à chaque instant, c'est-à-dire chaque fois pendant un temps infiniment petit.

En représentant par y la concentration de l'acide, c'est-à-dire le nombre qui est donné par l'expression

$$D. \frac{1}{M} \frac{P}{100} = y,$$

où D est le poids spécifique de la solution, P la quantité en % de ce corps dissous et M le poids moléculaire de ce corps, Boguski fait successivement deux suppositions :

1° Que la quantité du corps nouveau produit par la réaction pendant un temps infiniment petit est proportionnelle à la concentration y à ce moment ;

2° Que cette quantité est proportionnelle au nombre de molécules de l'acide qui se trouvent au contact du corps solide par unité de surface.

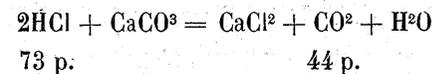
Dans le premier cas, on aurait l'équation différentielle, pour la réaction du marbre avec l'acide chlorhydrique (**):

$$d(\text{CO}_2) = Kydt. \quad (a)$$

(*) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 1442, 1599, 1646, et t. X, p. 34.

(**) Dans le travail de Boguski, le calcul est fait dans l'hypothèse d'une réaction du zinc sur l'acide sulfurique; j'ai changé les expressions pour l'adapter au cas qui nous occupe.

L'équation chimique



exprime que pour fournir 1 partie de CO_2 il faut consommer $\frac{73}{44}$ parties de HCl ; ce que l'on peut écrire :

$$(\text{CO}_2) = -\frac{44}{73}(2\text{HCl}) = -\frac{44}{73}y. \quad (b)$$

(b) différencié donne

$$d(\text{CO}_2) = -\frac{44}{73}dy. \quad (c)$$

(a) et (c) donnent alors

$$\frac{dy}{y} = -\frac{73}{44}Kdt$$

ou

$$\int_y^{y_0} \frac{dy}{y} = -\frac{73}{44}K \int_0^t dt. \quad (d)$$

Si l'on donne à l' y de l'équation (a) la valeur de y_t déduite de (d) et si l'on change les signes, on aura en intégrant

$$\int_0^{(\text{CO}_2)} d(\text{CO}_2) = Ky_0 \int_0^t e^{-\frac{44}{73}Kt} dt,$$

puis

$$(\text{CO}_2) = \frac{44}{73}y_0 \left(1 - e^{-\frac{44}{73}Kt}\right) = \frac{44}{73}(y_0 - y_t)$$

ou enfin

$$K = \frac{t}{t'} \cdot \frac{44}{73} \cdot \frac{1}{M} \log \frac{y_0}{y_t}$$

(M est le module)

qui donne la valeur de K au moyen de facteurs accessibles à l'expérience (*).

A cet effet, Boguski plongeait, pendant un temps donné, dans de l'acide chlorhydrique de concentration connue, des parallépipèdes de marbre dont la surface initiale était déterminée par une mesure directe. A la fin de chaque expérience, le bloc de marbre était rapidement extrait de l'acide, puis lavé, séché et pesé. On déduisait la quantité de CO² dégagée de la perte de poids, et, par suite, on connaissait la quantité d'acide consommée; ceci permettait de calculer y₀. On a trouvé pour K, comme moyenne de 53 expériences, 0.0444.

Il résulte donc de là que la quantité de CO² dégagée en un instant donné est directement proportionnelle à la concentration de l'acide en cet instant.

Peu de temps après avoir obtenu ce résultat extrêmement simple, Boguski étudia avec Kajander, dans le même ordre d'idées, l'action des acides bromhydrique et azotique comparativement à l'acide chlorhydrique. La valeur de K fut trouvée *la même* pour les trois acides.

Les auteurs expriment ce résultat en disant que « la vitesse de dégagement de CO² pendant la réaction des acides mentionnés, de même concentration, est en raison inverse des poids moléculaires respectifs de ces acides ».

Si l'on fait attention que la définition donnée par Boguski à la concentration y des acides est

$$y = D \frac{1}{M} \frac{p}{100},$$

on s'assurera facilement que des solutions de même concentration

(*) La seconde supposition ne s'étant pas vérifiée en fait, il est inutile de rappeler ici comment Boguski l'a mise en équation.

peuvent être remplacées par des solutions dont le titre (pour 100) est en raison inverse des poids moléculaires respectifs.

Cette remarque permet de formuler le résultat obtenu par Boguski et Kajander de la manière plus simple :

« Des solutions renfermant dans le même volume le même nombre des acides chlorhydrique, bromhydrique ou azotique, donnent lieu, avec le marbre, à un dégagement de CO² également rapide. »

Ou encore :

« La vitesse de réaction de ces acides par molécule sur le marbre est indépendante de leur nature chimique. »

Je passe maintenant à l'exposé des recherches qui font l'objet de cette note.

Les travaux de Boguski donnent lieu aux remarques ou aux questions suivantes :

1° La surface utile du marbre allait en diminuant pendant les expériences de Boguski, puisque celles-ci duraient en moyenne au delà de trois minutes (une minute au moins, dix minutes au plus). Cette circonstance peut influencer le résultat.

2° La nature de la solution ne restait pas la même, puisqu'elle s'enrichissait en sels de calcium. Or Ostwald a découvert (*) que la force dissolvante exercée par des acides sur les combinaisons insolubles est modifiée par la présence de leurs sels et différemment selon la basicité de l'acide; dès lors, on doit se demander si cet effet n'a peut-être pas été sensible pendant les expériences de Boguski.

3° L'indépendance de la vitesse de réaction des acides de leur nature chimique est-elle susceptible de généralisation?

4° Les résultats de Boguski conduisent à admettre que le maximum de vitesse a lieu au début de la réaction, puisqu'en ce moment la concentration des acides est à son maximum. N'y a-t-il pas lieu de se demander si la réaction n'est pas plutôt *lancée*, ce qui paraît plus rationnel au point de vue de la mécanique?

5° Quelle est l'influence de la température sur tous ces phénomènes?

Il m'a paru, en conséquence, qu'il pouvait être utile de reprendre

(*) *Journal für praktische Chemie* [2], t. XXIII, p. 209.

L'étude de ces questions, en variant les conditions des expériences de manière à répondre aux questions nouvelles soulevées. Ce travail sera, au surplus, étendu à l'action des acides sur les métaux, action qui ne s'est pas prêtée au contrôle des formules de Boguski, à cause de sa complication.

Voici l'exposé sommaire de la méthode expérimentale suivie.

J'ai préparé deux solutions de chacun des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, perchlorique et acétique, à des titres moléculairement égaux et variant entre eux du simple au double, c'est-à-dire suivant le tableau :

$\frac{\text{HCl}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HBr}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HI}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HNO}_3}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{C}^2\text{H}^4\text{O}_2}{\text{HCl}}$
5 %	11,09	17,53	8,63	13,76	8,22
10 %	22,19	35,07	17,26	27,53	16,44

Après cela, j'ai dressé un nombre suffisant de parallépipèdes rectangles de marbre de Carrare rigoureusement égalisés en les usant finalement ensemble, sur toutes leurs faces, au moyen d'un même plan.

Cinq des faces de chaque parallépipède étaient ensuite enduites de cire, de manière à laisser complètement libre la sixième face : celle-ci mesurait exactement 19×16 millimètres, soit 304 millimètres carrés. En plongeant l'un de ces parallépipèdes dans une solution d'acide de manière que la face non cirée soit verticale, la dissolution se fait régulièrement, c'est-à-dire par tranches successives parallèles, à la condition toutefois que la durée de l'action ne soit pas trop longue. Alors, en effet, le marbre s'étant retiré sous la cire, des bulles de CO_2 se trouvent retenues et troublent naturellement la réaction.

Des essais préliminaires m'ont prouvé que la dissolution marchait régulièrement avec les dimensions adoptées de 19×16 jusqu'à ce qu'environ 400 à 500 centimètres cubes de CO_2 fussent dégagés.

Cela étant, il est clair que si l'on plonge ces parallépipèdes ainsi

préparés dans des volumes des acides mesurés de manière que chacun d'eux contienne la quantité d'acide suffisant au dégagement de 500 centimètres cubes de CO_2 , à la température de 0° , soit 522 centimètres cubes à 15° sous la pression normale, tout restera comparable, pour chacun des cas, à des instants correspondants de la réaction.

En effet :

1° La surface de marbre se maintiendra constante en étendue puisqu'elle reculera parallèlement à elle-même ;

2° Par suite du choix du titre des acides, il y aura, pour chaque unité de volume de CO_2 mis en liberté, un abaissement moléculairement égal du titre de l'acide ;

3° Pour chacune des solutions, l'enrichissement en sel de calcium suivra, d'une manière complémentaire, l'abaissement du titre ;

4° Enfin, pour chacune des solutions la réaction s'arrêtera, évidemment, après dissolution du même poids de marbre.

Pour enregistrer les résultats de ces actions, j'ai opéré de la manière suivante :

Le volume mesuré d'acide était versé dans un vase en verre fermé par un bouchon à deux trous. L'un de ceux-ci donnait passage à un tube en verre courbé, de manière à amener le gaz CO_2 sous une cloche divisée en centimètres cubes et placée dans une cuve pneumatique (*); l'autre donnait passage à une tige en verre, graissée pour adoucir le frottement, à laquelle était fixé le parallépipède de marbre à l'aide de cire. En enfonçant cette tige, on plongeait le marbre dans l'acide au moment voulu.

Le dégagement de CO_2 était mesuré, à l'aide d'un chronographe, de 25 centimètres cubes en 25 centimètres cubes, c'est-à-dire que pour chaque expérience on avait :

$$\frac{500}{25} = 20 \text{ lectures.}$$

(*) La cuve pneumatique avait d'abord été remplie à l'aide de mercure pour éviter la dissolution de CO_2 , mais la lecture de la vitesse de remplissage de la cloche était impossible avec ce liquide; je l'ai remplacé par de l'eau saturée d'acide carbonique par un passage de ce gaz pendant plusieurs heures.

On divisait ensuite, pour chaque lecture, ce nombre 25 par le nombre des secondes pendant lesquelles le volume de gaz s'était dégagé ; le quotient obtenu exprime ce que j'appellerai la vitesse de la réaction, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes de CO² débités, en moyenne, aux époques divisant l'acte chimique total en 20 parties.

Enfin, pour connaître l'influence de la température, j'ai opéré aux températures de 15°, 35° et 55°, choisies, comme on le voit, de manière à présenter entre elles des différences égales (20°). La constance de la température était maintenue à l'aide d'un bain à eau dont la capacité était environ 100 fois le volume du vase contenant l'acide et le marbre.

Il est à remarquer encore que la vitesse de la réaction n'est pas toujours rigoureusement la même d'un parallépipède de marbre à un autre, les autres conditions restant les mêmes d'ailleurs. Il est des portions de marbre plus dures ou plus réfractaires aux acides que d'autres. Il semble, en conséquence, qu'une mesure exacte des vitesses de réaction est illusoire ; cependant, quand on a fait un grand nombre de mesures, on peut observer que les vitesses de réaction sont comprises entre une limite supérieure et une limite inférieure, et l'on est fondé à considérer comme comparables entre eux les blocs de marbre qui fournissent la plus grande vitesse et qui, dans des essais successifs, conduisent toujours à des résultats comparables. Aussi ai-je rejeté, comme erronés, pour chaque acide les résultats conduisant à des vitesses ne coïncidant pas entre elles et avec la vitesse maximum.

J'ai expérimenté, avec chaque acide et pour chaque température, de manière à obtenir cinq essais concordants, soit donc en tout

$$5 \times 3 \times 5 = 75 \text{ opérations,}$$

sans compter les essais d'orientation.

Voici les valeurs moyennes des séries de cinq essais faits avec les acides inorganiques seulement ; les autres ne valent pas la peine d'être reproduits, nous verrons pourquoi plus loin.

Durées de la réaction à 5° exprimées en secondes.

Volumes de CO ² dégagés.	DURÉES				
	HCl	HBr	HI	HNO ⁵	HClO ⁴
0	—	—	—	—	—
25	111	121	106	114	102
50	208	220	200	216	201
75	312	322	300	324	300
100	421	430	406	436	404
125	537	544	516	554	514
150	660	659	632	680	632
175	789	789	760	812	759
200	926	929	892	954	889
225	1072	1077	1034	1096	1029
250	1228	1234	1182	1243	1186
275	1394	1394	1342	—	1344
300	1572	1569	1512	—	1516
325	1770	1762	1684	—	—
350	1997	1988	1890	—	—
375	2262	2255	2131	—	—
400	2583	2570	2420	—	—

En prenant les différences premières des nombres d'une même colonne, on aura les durées successives de la production de CO² de

25 centimètres cubes en 25 centimètres cubes ; le tableau suivant en donne le résultat :

Volumés de CO ² dégagés.	TEMPS T NÉCESSAIRE AU DÉGAGEMENT DE 25 ^{cc} DE CO ²				
	HCl	HBr	HI	HNO ³	HClO ⁴
0	—	—	—	—	—
25	111	121	106	114	102
50	97	99	94	102	99
75	104	102	100	108	99
100	109	108	106	112	104
125	116	114	110	118	110
150	123	115	116	126	118
175	129	130	128	132	127
200	137	140	132	142	130
225	146	148	142	142	140
250	156	157	148	146	157
275	166	160	160	—	158
300	178	175	170	—	172
325	198	193	172	—	—
350	227	226	206	—	—
375	265	267	240	—	—
400	321	315	290	—	—

De même les tableaux suivants donnent les résultats des expériences faites aux températures de 35° et 55° :

Température de 35°.

Volumés de CO ² .	DURÉE DE LA RÉACTION					TEMPS T DE DÉGAGEMENT DE 25 ^{cc} DE CO ²				
	HCl	HBr	HI	HNO ³	HClO ⁴	HCl	HBr	HI	HNO ³	HClO ⁴
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	45	50	60	54	76	45	50	60	54	76
50	89	98	100	102	100	44	48	40	48	24
75	135	155	158	156	145	46	57	58	54	45
100	187	205	212	208	195	52	50	54	52	50
125	242	267	276	260	246	55	62	64	52	51
150	299	317	335	322	304	57	50	59	62	58
175	360	388	398	382	361	61	65	63	60	57
200	427	453	—	448	425	67	71	—	66	64
225	492	540	—	514	488	65	87	—	66	63
250	562	631	—	594	562	70	91	—	70	74
275	637	733	—	668	636	75	102	—	74	74
300	720	838	—	758	718	83	105	—	90	82
325	—	—	—	858	—	—	—	—	100	—
350	—	—	—	968	—	—	—	—	110	—
375	—	—	—	1,116	—	—	—	—	148	—
400	—	—	—	1,408	—	—	—	—	292	—

Température de 55°.

Volumes de CO ² .	DURÉE DE LA RÉACTION					TEMPS T DE DÉGAGEMENT DE 25 ^{cc} DE CO ²				
	HCl	HBr	HI	HNO ⁵	HClO ⁴	HCl	HBr	HI	HNO ⁵	HClO ⁴
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	25	26	30	29	30	25	26	30	29	30
50	45	45	48	48	50	20	19	18	19	20
75	71	69	73	72	74	26	24	25	24	24
100	97	95	100	100	102	26	26	27	28	28
125	127	125	129	130	131	30	30	29	30	29
150	160	156	160	158	161	33	31	31	28	30
175	195	192	198	192	200	35	36	38	34	39
200	226	229	230	224	234	31	37	32	32	31
225	268	265	268	260	268	42	36	38	36	37
250	306	306	310	304	310	38	41	42	44	42
275	355	353	358	350	352	49	47	48	46	42
300	404	405	—	398	396	49	52	—	48	44
325	458	—	—	446	450	54	—	—	48	54
350	516	—	—	510	505	58	—	—	64	55
375	584	—	—	564	—	68	—	—	54	—
400	669	—	—	642	—	85	—	—	78	—
425	741	—	—	740	—	72	—	—	98	—
450	867	—	—	866	—	126	—	—	116	—

Chaque essai a été reproduit graphiquement de la manière suivante pour connaître l'allure du phénomène chimique.

Les vitesses, c'est-à-dire les nombres que l'on obtient pour chaque acide en divisant 25 (volume de CO²) par le temps néces-

saire au dégagement, ont été prises comme ordonnées, puis on a pris comme abscisses, non pas les temps nécessaires au débit des 25 centimètres cubes successifs de CO², mais les volumes de CO² exprimés en centimètres cubes par des longueurs égales. L'avantage de cette disposition est très grand ; en effet, chaque portion d'acide employée donnant, d'après le choix fait plus haut, le même volume 522 centimètres cubes de CO² à la température de 15° et sous la pression normale, l'axe des abscisses prenait la même longueur pour tous les cas, c'est-à-dire que l'on connaissait, par la donnée même du problème, non seulement le pied de l'ordonnée correspondant à la vitesse initiale, mais encore le pied de l'ordonnée exprimant la fin de la réaction.

De cette façon, le point le plus difficile à déterminer avec exactitude par l'expérience, puisque la réaction va de plus en plus lentement à la fin, est fixé avec une certitude absolue.

Il est visible, en outre, que, dans ce système, tous les points appartenant à des courbes diverses, c'est-à-dire correspondant à des acides ou à des températures différentes, mais se trouvant sur une même ordonnée, seront toujours des points correspondant à des conditions d'expériences comparables directement entre elles.

Voici les résultats généraux obtenus :

1° Pour tous les acides minéraux employés, la vitesse de réaction est la même si la température demeure constante. L'observation déjà faite par Boguski et Kajander est donc confirmée et *généralisée* en ce qui concerne les acides iodhydrique et perchlorique.

Mais pour les acides organiques, en particulier pour l'acide acétique, cette vitesse est considérablement plus faible : ainsi, tandis qu'elle est, en moyenne, 0.440 à l'origine pour les acides minéraux, elle tombe à 0.0212 pour l'acide acétique ou bien au delà de vingt fois plus faible.

Cependant, je me hâte d'ajouter qu'on ne doit attribuer à ce rapport qu'une valeur indicative, parce qu'il n'est pas possible de faire des mesures exactes avec les acides organiques, attendu qu'ils émettent le marbre et ne le dissolvent pas régulièrement. Boguski avait déjà constaté ce fait. Aussi ne reproduirai-je pas plus loin les nombres relatifs à l'acide acétique, etc.

Il est à remarquer que les acides inorganiques employés passent

tous pour monobasiques. Il serait intéressant de savoir si c'est à ce caractère commun qu'ils doivent de se comporter d'une manière égale vis-à-vis du marbre. Malheureusement les acides polybasiques inorganiques ne fournissent pas des sels solubles avec le calcium et ne peuvent dès lors pas être employés. Seuls les acides thioniques permettraient peut-être de répondre à la question, mais il faut ajouter que leur basicité n'est pas hors de contestation. J'ai essayé l'acide dithionique, mais les résultats ont été incertains parce que ce corps réagit trop facilement avec l'eau pour donner de l'acide sulfurique et sulfureux.

Quoi qu'il en soit du doute qui règne encore à cet égard, la manière de se comporter des acides monobasiques paraît indépendante de leur nature chimique ; la vitesse de la réaction semble plutôt uniquement en relation avec des facteurs géométriques ou mécaniques, c'est-à-dire de conditions faciles à concevoir, mais sur lesquelles il serait toutefois prématuré de spéculer aujourd'hui.

L'égalité d'action des cinq acides minéraux permet de dresser le tableau de la page suivante, qui exprimera la vitesse moyenne générale de la réaction, de 25 en 25 centimètres cubes, aux trois températures choisies.

2° Les nombres figurant dans les colonnes des vitesses de ce tableau montrent que, pour une même température, la vitesse de la réaction n'est pas un maximum au début de la réaction, bien qu'alors la concentration de l'acide soit la plus forte : elle grandit depuis zéro jusqu'à ce qu'il y ait environ 50 centimètres cubes de CO₂ produits. En un mot, l'acte chimique a besoin d'être lancé.

On pourrait supposer que la nature de la surface du marbre au début de la réaction est cause de ce retard de la vitesse, parce que peut-être elle ne se laisse pas d'abord complètement mouiller ; il n'en est rien cependant, car on observe toujours un retard, même quand, après avoir interrompu la réaction déjà lancée en retirant le marbre de l'acide, on l'y plonge de nouveau.

Après le dégagement des 50 premiers centimètres cubes de CO₂, on voit que la vitesse varie d'instant en instant avec la concentration. Le diagramme de la réaction, tracé d'après les conventions établies plus haut, est une ligne remarquablement droite depuis le point correspondant à 50 centimètres cubes jusqu'au lieu se rapportant au dégagement d'environ 300 centimètres cubes de CO₂.

Volumés de CO ₂ .	TEMPÉRATURE DE 15°.			TEMPÉRATURE DE 35°.			TEMPÉRATURE DE 55°.		
	Durée totale.	Durée de 25 en 25 cc.	Vitesse de la réaction.	Durée totale.	Durée de 25 en 25 cc.	Vitesse de la réaction.	Durée totale.	Durée de 25 en 25 cc.	Vitesse de la réaction.
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	111	111	0,225	57	57	0,440	28	28	0,895
50	209	98	0,254	98	41	0,609	47	19	1,315
75	311	102	0,245	150	52	0,480	71	24	1,041
100	419	108	0,231	201	51	0,490	99	28	0,892
125	533	114	0,219	256	54	0,460	128	29	0,862
150	653	120	0,208	315	59	0,423	159	31	0,806
175	782	129	0,193	373	68	0,431	195	36	0,694
200	918	136	0,183	436	63	0,390	228	33	0,757
225	1061	143	0,174	508	72	0,347	266	38	0,657
250	1215	154	0,162	587	79	0,316	307	41	0,609
275	1468	153	0,163	668	81	0,308	355	48	0,520
300	1542	174	0,143	758	90	0,277	400	45	0,555
325	1739	197	0,126	858	100	0,250	451	51	0,490
350	1938	219	0,114	968	110	0,227	510	59	0,423
375	2215	257	0,097	1116	148	0,168	572	62	0,403
400	2525	310	0,806	1408	292	0,085	655	83	0,301
425	—	—	—	—	—	—	740	85	0,294
450	—	—	—	—	—	—	867	127	0,196

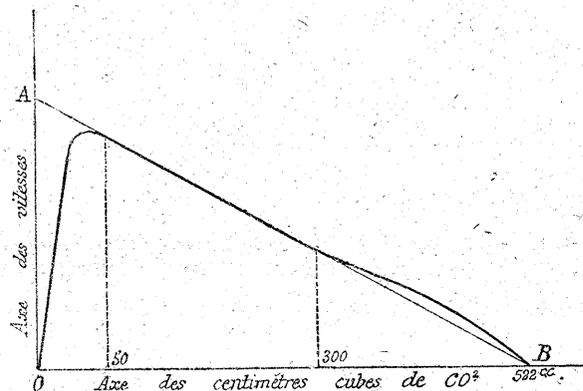
Ceci prouve donc que depuis 50 centimètres cubes jusque près de 300 centimètres cubes la vitesse de la réaction est simplement proportionnelle à la concentration.

On peut prolonger cette droite dans les deux sens : elle coupera d'une part l'axe des ordonnées en un point A, et la grandeur OA pourra être considérée comme exprimant la vitesse hypothétique à

l'origine, c'est-à-dire celle que l'on observerait réellement si la réaction n'avait pas besoin d'être lancée au début.

D'autre part, cette droite coupera l'axe des abscisses en un point B qui devra correspondre à la fin de la réaction.

Effectivement, le point B tombe exactement sur le point 522 centimètres cubes qui donne le volume total de CO² possible à la température régnante au laboratoire au moment des expériences. C'est là une vérification qui rassure complètement, je pense, sur l'exactitude du travail.



Enfin, après la région correspondant environ au point de 300 centimètres cubes, le diagramme de la réaction s'écarte de la droite que je viens de faire connaître. Pour tous les acides employés, et pour toutes les températures, le diagramme se trouve au-dessus de la droite (voir la figure). Par conséquent, la vitesse de la réaction a une valeur dépassant celle qu'elle devrait prendre si elle variait toujours proportionnellement à la concentration.

Or, à la phase considérée de la réaction, le liquide s'est chargé d'une notable quantité de sel de calcium : chlorure, bromure, etc., selon les cas. On peut se demander si la recrudescence de la vitesse, qui devient sensible alors, n'est pas due à la présence de ces sels ; en d'autres termes, si la force dissolvante des acides n'est pas augmentée, ici aussi, par la présence des sels, ainsi qu'Ostwald l'a observé déjà. Ce qui tend à le faire supposer, c'est que le sens du phénomène est précisément celui qu'il doit être conformément à la découverte d'Ostwald.

Cependant on ne peut considérer aujourd'hui ce point comme

établi, car il n'est pas impossible que, vers la fin de la réaction, les acides fortement étendus n'attaquent inégalement le marbre et ne l'émettent comme le font les acides organiques plus faibles déjà par leur nature.

5° J'arrive maintenant au point principal de ces recherches : à l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

Pour connaître cette influence, il nous suffira de comparer entre elles les vitesses des réactions en des points correspondants quelconques, compris entre les abscisses 50 et 500 environ, puisque dans cette région la vitesse est proportionnelle à la concentration.

Nous nous servirons, à cet effet, des vitesses moyennes figurant dans le dernier tableau. En comparant, pour chaque débit de 25 centimètres cubes de CO², d'abord la vitesse de la réaction à 35° avec celle de 15°, puis la vitesse de 55° avec celle de 35°, on forme le tableau suivant :

Volumes débités.	Quotients des vitesses à 35° par celles à 15°	Quotients des vitesses à 55° par celles à 35°.
50	2,39	2,15
75	1,96	2,16
100	2,11	1,82
125	2,11	1,86
150	2,03	1,90
175	2,22	1,61
200	2,15	1,90
225	1,98	1,89
250	1,95	1,92
275	1,80	1,69
300	1,93	2,00
325	1,97	1,96
350	1,99	1,89
Moyennes	2,05	1,90

Ou bien comme moyenne générale :

$$\frac{2,05 + 1,90}{2} = 1,98.$$

C'est-à-dire que pour des différences de températures de 20° les vitesses varient, très approximativement, du simple au double. Cette relation est exprimée par l'équation exponentielle :

$$V = K(2)^{\frac{t}{20}}.$$

On peut calculer la température pour laquelle le module de cette équation serait véritablement 2; il suffit de poser

$$V = K(1,98)^x$$

et de déterminer pour quelle valeur de x V serait doublé. On trouve $x = 1,0147$; d'où

$$V = K(2)^{\frac{t}{20,29}}.$$

Cependant, étant donnée la grandeur des erreurs possibles des observations, cette relation n'a pas plus de probabilité d'exactitude que la précédente et, pour la pratique, on peut s'en tenir à $V = K(2)^{\frac{t}{20}}$.

Si l'on tient compte ensuite des résultats mentionnés au sujet de l'influence de la concentration des acides et de la surface du marbre sur la vitesse de réaction des acides, on peut poser la relation

$$V = KCS(2)^{\frac{t}{20}}.$$

Il y a certainement une raison pour laquelle la vitesse de la réaction varie avec la température suivant une exponentielle; quand on la connaîtra, on sera aussi renseigné sur la signification physique des nombres 2 et 20 qui figurent dans la formule précédente. J'ai fait quelques tentatives pour résoudre cette question: elles me portent

à penser que la vitesse de réaction des acides dépend, avant tout, du nombre de molécules d'acides qui peuvent traverser, à une température donnée, une couche infiniment mince du milieu dans lequel elles se meuvent. Cependant, avant de faire connaître le résultat de mes spéculations à cet égard, je désire étendre les recherches expérimentales à d'autres substances, surtout aux divers carbonates, qui sont comparables, sous le rapport cristallographique, avec le carbonate de calcium.